

①Int. Cl. ②日本分類
A 61 k 31 A 2
C 08 f 26 B 1

日本国特許庁

③特許出願公告

昭46-19637

④特許公報

⑤公告 昭和46年(1971)6月1日

発明の数 1

(全15頁)

1

⑥複素環式N-ビニル単量体のアルキル化重合体を含有する柔軟剤

⑦特 願 昭41-682

⑧出 願 昭41(1966)1月5日

優先権主張 ⑨1965年1月5日⑩アメリカ
国⑪423603

⑫発 明 者 ハーラン・ベンジャミン・グレイ
ヤームス

アメリカ合衆国ペンシルヴァニア
イースト市ウエスト・ウィルケス
バー・ストリート469

同 ウイルバー・イアール・ヴァン・
ホーン

アメリカ合衆国ペンシルヴァニア
州イーストン市パークス・ストリ
ート307

⑬出 願 人 ジェネラル・アエリン・アンド・
フィルム・コーポレーション
アメリカ合衆国ニューヨーク州ニ
ューヨーク郡ニューヨーク市ウエ
スト・フィフティファースト・ス
トリート140

代 理 人 井上士 安達世殿 外1名

発明の詳細な説明

本発明は皮膚またはその付属器官に付与したときに軟化および平滑化効果を奏すると共に、一層スムーズな肌理(きめ)を与える複素環式N-ビニル単量体のアルキル化重合体を含有する柔軟剤に関するものである。

皮膚および毛髪用の柔軟剤および化粧料にはクレンジング・クリーム、じん速液化粧クリーム、軟化クリーム、クレンジング・ローション、クリームおよびペースト状ルージュ、口紅、防汗剤、顔マスク剤、マツサージ油、ヘア・オイルおよびクリーム、脱毛剤(脱毛用ワックス剤)、アイ・シャドウ、日やけどめ、などすべての調整および柔

2

軟剤が含まれる。普通の固形石鹸以外の、上記の諸調剤の多くは鉱物油、ワセリン(固形または液体)、パラフィン・ワックスまたはかかる炭化水素類の二種またはそれ以上の混合物の如き石油系炭化水素を何等かの形で含有している。かかる調剤は皮膚および頭皮に対し油性を与えるために満足すべきものではあるが、鉱物油、鉱油および固形のワセリンは皮膚上で乾燥してしまうことがよく知られている。このため、かかる調剤は植物性油、コレステロール、レシチンまたは吸収剤ベースで変性加工する必要がある。パラフィンおよびそれに同様の物質は皮膚用化粧料としては好ましくない。何故ならば、それらは毛孔につまりそれを拡大したり汚染したりするからである。更に上記の調剤は肌理(組織)が十分にスムーズ(なめらか)ではなく、普通の乾燥した皮膚に軟化および平滑化効果を与えない。

化粧品業界では、化粧料に配合したときに、非常になめらかな肌理を与えかつ皮膚および皮膚付属器官に軟化および平滑化効果を付与する物質の開発にかなりの費用を投じている。しかしここには二重の問題がある。即ち、化粧料化学者は先ず皮膚の性質(即ち、化粧料を付与すべき肌が常態において乾いているかまたは油性であるか)を考慮に入れなくてはならない。彼はまた自己の除染した物質の特性を考えなくてはならない。即ち、それが調剤を構成する他の成分と相溶性または両立性を有するか否か、皮膚またはその付属器官に付与したときにどのような効果を奏するか、についての検討をしなくてはならない。

本発明は肌理(きめ)がなめらかで皮膚および皮膚の付属器官に付与したときにそれに軟化および平滑化効果を与える化粧料(柔軟剤、化粧品、石鹸)を提供することを目的とする。

本発明はまた足および手の爪の調整用の化粧料を提供するものである。

本発明の更に他の目的は毛髪を軟らかく光沢があり、生きとした取り扱い易い状態にするための

(2)

特公 昭46-19637

3

毛髪調整用の化粧料を供給するにある。

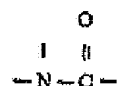
本発明者等は、複素環式N-ビニル単量体の重合体のアルキル化により、または複素環式N-ビニル単量体およびそのコモノマーの重合およびアルキル化を同時に行うことによりえられる物質は、清浄化、調整および美容化用の石鹸および化粧料に対する添加剤としてすぐれており、かくして肌理がなめらかで、皮膚およびその付属器官に対して軟化および平滑化効果を与える化粧料がえられることを見出した。この添加剤は粘潤油状物から軟質乃至は硬質のワックス状物にもおよぶ。この添加剤は石油系炭化水素、即ち、鉱物油、ワセリンおよびパラフィン・ワックスの代わりにまたはそれと併用して使用しうる。これら添加剤は、かかる石油系炭化水素に可溶であるのみならず、この種化粧料の調整に当たり用いられる脂肪酸、ステアリン酸、ミリスチン酸、オレイン酸、グリセリルモノステアレート (Glycosterin)、ラノリン (羊毛脂)、ビーワックスおよびその他の動物および植物性ワックス、高級アルコール (ヘキサノール、ミリスチルアルコール等)、ポリオキシアルキレングライコール (例えば、ポリオキシエチレングライコール、ポリオキシプロピレングライコール等)、メチルエチルケトン、セロソルブ、ブチロラクトン、等にも可溶である。これら添加剤は化粧料につき用いられる普通の処理剤で容易に乳化しうる。この添加剤は、このように可溶性、乳化性にすぐれた化粧料を構成する他の成分との相溶性もすぐれているので、かかる化粧料中に存在する鉱物油およびワセリン (ペトロレート) の乾燥傾向を実質的に減少させるかもしくは皆無にする。またパラフィン・ワックスを含有する化粧料につきこの添加剤を配合すると毛孔つまりはなくなる。また化粧料がこれら石油系炭化水素、植物性油、ラノリンおよび(または)35 他の油性物質を含んでいても含んでいなくても、かかる化粧料に前記添加剤を配合するとその肌理はなめらかになり、また皮膚および皮膚付属器官に付与したときに軟化および平滑化効果を呈する。

ある人達の場合、脂肪の過剰発生または不足のために肌が過度に油状になつたり乾いたりする。また寒い季節には脂肪が皮膚表面に出て来る途中で凝固し、肌が乾燥しひび切れを生じる。老年になると、脂肪の発生が大きく低下し皮膚組織が弾性を大きく失う。このためたるんだ、しおのよう

4

た、乾いた肌になるのである。しかし、上記の添加剤を含有する化粧料はこれらの現象を大きく克服し肌を柔らかく弾力ある状態に維持するに役立つ。かかる化粧料を水および石鹸で皮膚または頭皮から除去しても、軟化および平滑化効果は残る。かかる効果は数回洗つてもなお残留する。毛髪は軟らかく、光沢があり、生々とした状態を保つ。シャンプー、ヘア・オイル、ヘア・クリームおよび石鹸にこの添加剤を配合すると、撓け、かゆみ10 および毛皮の剥離が防止され、あけの髪仕がなくなくなる。爪調整剤にこの添加剤を配合すると軟化および平滑化効果がえられる。口紅にこの添加剤を配合すると、軟化および平滑化効果がえられるのみならず、色の堅牢度が向上する。15 また口紅の乾きも低下する。石鹸および合成固形石鹸にこの添加剤を配合すると、皮膚および頭皮を柔らかくかつ弾力あるものにする効果のみならず、水洗後の顔差を柔軟にする効果をも呈する。同様の効果は数回水洗しても残る。この添加剤は20 また化粧料に加えられたアレルギー成分の刺激効果をやわらげる作用を有する。この添加剤を含有する化粧料、特に皮膚用化粧品を皮膚に付与すると、油、微細なこみその他の汚染粒子が皮膚内に侵入するのが阻止される。

25 この添加剤がかかる異常な特性を示す理由は未だ充分には解明されるには到っていない。しかし、この添加剤の皮膚および頭皮に対する効果が、石油系炭化水素、ラノリン、ビーワックス、ステアリン酸、グリセロールモノステアレート、グリセリン、その他在来の柔軟剤、ヘア・オイルおよびクリームによりえられる効果と著しく相異する原因は、重合体分子中に存在するN-複素環の



成分の親水性と、該環中のアルキル鎖の疎水性との双方に基づくものと考えられる。疎水性のために油、油脂ワックスその他の油性材に対する溶解性および相溶性、ならびに平滑性がえられ、一方40 親水性のために軟化および平滑化効果がえられるものと考えられる。

本発明で用いる添加剤は複素環N-ビニル単量体またはその重合体(ホモポリマーまたは共重合体)1モルを、10乃至42の炭素原子を有する45 α-オレフィンの0.5乃至4モル(好ましくは1

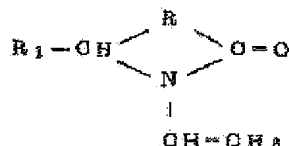
(3)

特公 昭46-19637

5

乃至3モル)と、この単量体およびその重合体(ホモポリマーまたは共重合体)に共通の有機溶剤溶液中で α -オレフィン1モル当たり0.025乃至0.30モルの有機過酸化触媒の存在下に、100℃乃至200℃の温度で3乃至60時間反応させることにより調整しうる。反応された α -オレフィンのパーセントは消費された α -オレフィンのパーセントにより決定されるが、一般に仕込み α -オレフィンの約50乃至100%である。柔軟性を有する複素環式N-ビニル単量体のアルキル化重合体は、重合体中の単量体単位の最低25%最高400%がアルキル化されたときにえられる。かくして単量体1単位当たり炭素原子数10のアルキル基平均0.25乃至4個のアルキル化ホモポリマーがえられる。複素環式N-ビニル単量体60重量%、非複素環式単量体40重量%の共重合体の場合、柔軟性を有するアルキル化共重合体は共重合体中の複素環式N-ビニル単位の最低30%、最高240%がアルキル化されたときにえられる。即ち、共重合体中の単量体単位当たり10個の炭素原子のアルキル基を少なくとも0.25個含有するものである。最高の柔軟効果をうるためにかかる共重合体をアルキル化するに当たっては1〜3モルの α -オレフィンを共重合体1モルと反応させ、共重合体中の複素環式N-ビニル単位の少なくとも30%がアルキル化されるようにするのが好ましい。かくしてえられるアルキル化重合体の溶液は減圧蒸留に付し有機溶剤を除去する。残留物たるアルキル化重合体は粘稠油状物乃至軟らかいまたは實質的に硬いワックス状物である。

本発明において添加剤として使用できかつ炭素原子数8乃至42個の α -オレフィンでアルキル化される複素環式N-ビニル単量体のホモポリマーの例としてはN-ビニルサクシニミド、N-ビニルジグリコリルイミド、N-ビニルグルタリイミド、N-ビニル-3-モルフォリン、N-ビニル-5-メチル-3-モルフォリノン、N-ビニル-5-エチル-3-モルフォリノンおよび一般式



(式中Rは5-、6-および7-員の複素環を

6

形成するアルキレン架橋、即ち $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ および $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ を示し、R₁は水素、メチルまたはエチル基を示す)で示されるN-ビニルラクタムのホモポリマーをあげることができる。かかるホモポリマーはN-ビニル5-、6-および7-員環化合物、例えば、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-エチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピペリドン、N-ビニル-6-メチル-2-ピペリドン、N-ビニル-6-エチル-2-ピペリドン、N-ビニル- ϵ -カプロラクタム、N-ビニル-7-メチル- ϵ -カプロラクタムおよびN-ビニル-7-エチル- ϵ -カプロラクタムを重合させることによりえられる。

ホモポリマーも共重合体もアルキル化反応のため10乃至140、好ましくは20乃至100の α 価を有すべきである。

非複素環式重合性単量体は前述の割合のもとに複素環式N-ビニル単量体と重合することができ、アルキル化しうる共重合体を生成せしめうる限り、その種類、性質は問われない。

複素環式N-ビニル単量体、即ちホモポリマーおよび共重合体のアルキル化に当たつては分子量約140乃至約588の任意の α -オレフィンをを用いる。例えば α -オレフィン(直鎖状または分岐状)で1-ドデセブ、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-トリコセン、1-ペンタコセン乃至三疊化 α -テトラデセンにおよぶものを用いる。

線状の α -オレフィンが市場で入手容易であることから好ましいが、1-ペンテン乃至1-ペンタコセンにおよぶ α -オレフィンの異性体およびポリブテンもアルキル化反応に用いる。異性体はその α -位にエチレン系不飽和結合を有してさへおればよい。

上記の α -オレフィンの個々のものを用いる代わりに、石油ワックスのクラッキングにより、または低級オレフィンの重合によりえられた市販の線状 α -オレフィンの混合物もアルキル化剤として用いる。市販のものは、炭素原子数11乃至15、場合によつては15乃至22の線状オレフィンの混合物よりなる。

炭素原子数10乃至42個の個々の α -オレフ

(4)

特公 昭46-19637

7

8

インまたはその混合物を用いる代わりに、本発明に適した複素環式N-ビニル単量体のアルキル化重合体は、重合体(ホモポリマーまたは共重合体)を重合体1モル当たり少なくとも5モル乃至16モルのエチレンにてアルキル化し、エチレンが炭素原子数10個の最低平均鎖長に到るまで自己結合したアルキレーンとを作ることによつても調製する。炭素原子数10個の最低平均鎖長は1-ブレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンまたは1-ノネンでアルキル化を行うことによつても得ることができる。かかるα-オレフィン(即ち2乃至9個の炭素原子)から炭素原子数10個の最低平均鎖長を有するのに必要な重合体1モル当たりの所要モル数を決定するに当たつては次式を用いる。

$$MC = 10$$

ただし式中Mはα-オレフィンのモル数を示し、Cはα-オレフィン中の炭素原子数を示す。

複素環式N-ビニル化合物の重合体をα-オレフィンまたはその混合物でアルキル化を行うに当たつては、該重合体およびα-オレフィンに共通な有機溶剤を用いる。かかる溶剤としてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、3-ブタノール、アミルアルコール、ヘキサノール、2-エチル-1-ヘキサノール、エチレンジオール、1,2-ブタンジオール、4-ブタンジオールの如き各種のアルコール類を用いる。ジアセトンアルコール、ジエチレンジオール、エチレンジオールモノメチルエーテルアセテート、メチレンジオライドおよび同類物の如き他の溶剤も使用しうる。有機溶剤は、液状であり、重合体およびアルキル化剤たるα-オレフィンを溶解し、アルキル化反応に対し不活性のものであれば何れでもよい。

用いる有機溶剤の量には厳格な規制は必要としない。重合体およびα-オレフィンの溶液を作りうるに充分な量であればよい。しかし、操作の容易さからみると、N-ビニルラクタムの環形ホモポリマーまたは共重合体1重量部当たり2乃至10部(容量または重量)の有機溶剤を用いるのが好ましい。

アルキル化反応を行うための過酸化触媒(開始剤)としては、公知の任意の第三級-アルキル有機過酸化物、例えば、t-ブチルハイドロパー

-ブチルパーベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルパーベンゾエート、ジ-t-ブチルパーフタレート、t-ブチル-ペンタメチルエチルパーオキシド、t-ブチル-トリフェニルメチルパーオキシド、ジ-t-アミルパーオキシド、ビス-(トリエチル-メチル)パーオキシド、ビス-(トリフェニルメチル)パーオキシド、2,5-ジメチル-ヘキシル-2,5-ジヒドロ-パーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサンまたは2,5-ジメチルヘキシル-2,5-ジ(パーオキシベンゾエート)等を用いる。

アルキル化重合体や化粧料につき用いられる種類の鉱物性油の溶液とすることを能む場合には、重合体のアルキル化または単量体の重合およびアルキル化の同時反応はヘキサノールの存在下に行うのが好ましい。ヘキサノールを減圧蒸溜により除去する時に精製された鉱物性油と置換し、生じるアルキル化重合体の溶液を添加剤として用いる。ヘキサノールを減圧蒸溜により除去すると同時に置換を行うに適した鉱物性油としては薬品および化粧品工業で用いられる精製したものをを用いるのがよい。

以下の参考例はアルキル化N-ビニルラクタムの重合体のいくつかを作る例を示すものである。

参考例 1

攪拌器、温度計、窒素ガス入口および還流コンデンサーを付けた1立容の4頸フラスコに下記の成分を仕込み、窒素ガスを吹き込んだ。

ポリビニル-2-ピロリドン
(K-30)=111g(1.0モル)
α-エイコセン = 280g(1.0モル)
メチルイソブチルカルビノール
= 200g
ジ-t-ブチルパーオキシド
= 14.6g(0.1モル)

内容物を16時間130~135℃に保ち、次いで7.3g(0.05モル)のパーオキシドを追加し、反応を更に8時間続行させた(パーオキシドの総量=21.9g、0.15モル)。生じた溶液を冷却し分析した。分析の結果、未反応のα-エイコセンはわずか5.48%みとめただけであった。次いで内容物を減圧蒸溜に付し、メチルイソブチルカルビノールを除去した。かくしてワック

(5)

特公 昭46-19637

9

10

参考例 2

攪拌器、温度計、窒素ガス入口および還流コンデンサーを付した1立容の4頸フラスコ中に次の材料を仕込んだ。

ポリビニル-2-ピペリドン
(K-30) = 125g (1.0モル)
α-オクタデセン = 252g (1.0モル)
n-ブタノール = 200g
ジ-1-ブチルパーオキサイド
= 14.6g (0.1モル)

フラスコ中に窒素を吹き込み加熱した。30時間内容物を還流条件(120℃)に保ち次いで冷却し分析した。分析の結果、溶液中の未反応α-オクタデセンはわずか3.05%のみであった(これは未反応オレフィン18gに相当)。すべてのn-ブタノールを減圧下に溜去したところ、非常に透明な油状の幾分硬いゲル、約353gをえた。

参考例 3

攪拌器、温度計、窒素ガス入口および還流コンデンサーを備えた1立容の4頸フラスコ中に次の材料を仕込んだ。

ポリビニル-2-ピロリドン
(K-30) = 55.5g (0.5モル)
α-テトラデセンの三量体
より得たC₆₆のα-オレフィン
= 294g (0.5モル)
メチルイソブチルカルビノー
ル = 120g
ジ-1-ブチルパーオキサイド
= 15g (0.1モル)

フラスコに窒素ガスを吹き込み加熱した。内容物を還流下に24時間加熱し次いで冷却し分析した。分析結果として7.75%のC₆₆α-オレフィンの存在をみとめた、これは未反応オレフィン37.5gに相当した。

すべての溶剤を減圧下に溜去したところ約350gの白色ワックス状物をえた。

参考例 4

攪拌器、温度計、窒素ガス入口および還流コンデンサーを備えた1立容の4頸フラスコ中に窒素ガスを吹き込んだ後、次の成分を仕込んだ。

ポリビニル-5-メチル-2-
ピロリドン(K-45)
= 125g (1.0モル)
ヘキサノール(異性体ヘキサノ

ール(異性体ヘキサノール混
合物) = 200g

α-オクタデセン = 252g (1.0モル)

ジ-1-ブチルパーオキサイド
= 15g (0.1モル)

溶液を30時間120~140℃に保ち、次いで冷却し、分析した。生成物を分析したところわずか4.56%のα-オクタデセンしか含有していなかった、これは27gに相当し、仕込んだα-オレフィンの89.4%が消費されたことを意味した。溶剤を減圧下に溜去したところ、約348gのワックス状材料がえられた。

参考例 5

N-ビニルピペリドンおよびビニルアセテートの共重合体(重量比で70/30)100gを200gのヘキサノールに溶かし、次いで280g(1.0モル)のα-エイコセント14.6g(0.1モル)のジ-1-ブチルパーオキサイドを加えた。混合物を120~130℃に加熱し、24時間その温度に保った。冷却後分析したところ3.73%のα-エイコセントの存在をみとめた。これは仕込みオレフィンを基準としてみて92%のアルキル化が行われたことを意味した。生成物は比較的硬いワックス状の物質であった。

参考例 6

N-ビニル-ε-カプロラクタムおよびエチルアクリレートの共重合体(重量比80/20)100gを200gのn-アミルアルコールに溶かし、252g(1.5モル)のα-ドデセンおよび22g(0.15モル)のジ-1-ブチルパーオキサイドを添加した後、溶液を10時間120~140℃に保った。反応混合物を次いで冷却し分析した。生成物は4.2%の未反応α-ドデセンを含有していた。これは用いたドデセンを基準としてみて90.5%のアルキル化が行われたことを意味した。生成物は軟質ワックス状物であった。

参考例 7

攪拌器、温度計、窒素ガス入口および還流コンデンサーを備えた1立容の4頸フラスコ中に次の材料を仕込んだ。

ポリビニル-2-ピロリドン
(K-60) = 111g (1.0モル)
α-オクテン = 224.42g (2.0モル)
n-ブタノール = 200g
ジ-1-ブチルパーオキサイド

(6)

特公 昭46-19637

11

= 29.2 g (0.2 モル)

フラスコに窒素ガスを吹き込み加熱した。内容物を逆流下に30時間維持し、次いで冷却し分析した。分析の結果、溶液中にはわずか4.97%の α -オクテンしかみとめられなかった。これは28gの未反応オレフィンに相当した。

すべての溶剤を減圧下に溜去する間に溶剤を450gの精製鉱物性油(薬品用)で置換した。かくして非常に透明な油状溶液751gをえた。参考例 8

α -エイコセン1モルの代わりにC₁₅~C₂₅炭素原子数範囲の α -オレフィンの混合物(市販品)1モルを用いた以外は参考例1の操作を繰り返してワックス状物をえた。

参考例 9

攪拌器、温度計、窒素ガス入口および逆流コンデンサーを備えた1立容の4頸フラスコ中に次の材料を仕込んだ。

N-ビニル-2-ピロリドン

= 55.5 g (0.5 モル)

N-ビニル-3-モルフォリノン

= 63.5 g (0.5 モル)

メチルイソブチルカルビノール

= 200 g

 α -オクタデセン = 315 g (1.25 モル)

t-ブチルハイドロパーオキ

サイド = 11 g (0.12 モル)

フラスコに窒素ガスを吹き込み加熱した。内容物を12時間130~140℃に保ち、次いで11.0gのパーオキサイドを追加し、更に12時間加熱を続けた(パーオキサイドの総量22g、0.24モル)。生成物を分析したところN-ビニル-2-ピロリドンまたはN-ビニル-3-モルフォリノンの痕跡はみとめられなかったが、 α -オクタデセンはわずか1.6%みとめられた。これは未反応オレフィン7.6gの残留を意味した。次いで内容物を2立容のフラスコに移し、溶剤を減圧下に溜去し、434gの100Sec、溶剤で置換した。かくして透明なこけく色の50%溶液860gをえた。

参考例 10

攪拌器、温度計、窒素ガス入口および逆流コンデンサーを備えた1立容の4頸フラスコ中に次の材料を仕込んだ。

N-ビニルサクシニミド

12

= 62.5 g (0.5 モル)

メチルイソブチルカルビノール

= 150 g

 α -エイコセン = 182 g (0.65 モル)

ジ-1-ブチルパーオキサイド

= 15 g (0.1 モル)

フラスコに窒素ガスを吹き込み、加熱し、30時間120~140℃に維持した。次いで内容物を冷却し分析したところ痕跡量のN-ビニルサクシニミドと溶液を基準として3.6% (未反応物15.0gに相当)の α -エイコセンの存在が認められた。次いで244.5gの100Sec、溶剤を加え、溶剤を減圧下に除去した。かくしてえた50%濃度溶液485g(理論量は489.0g)は透明であつた。

上述のようにして調製した複素環式N-ビニル単量体のアルキル化重合体は、植物性油、鉱物性油、脂肪酸、脂肪酸エステル、ワックス、ポリオキシアルキレングリコール、前述のアルキル化法に用いたと同様の沸点を有するものを含む炭素原子数6以上の高級アルコールの如き化粧料の調製に当たり常用されるすべての油性材料に可溶である。これらはまたエタノールおよびプロパノールの如き低級アルコールにも部分的に可溶である。参考例1の生成物の熱エタノールおよび熱n-ブタノール溶液を室温に冷却したところ、エタノールは約0.1%のアルキル化重合体を含有していたが、プロパノールは約0.3%のアルキル化重合体を含有していた。かかるアルコールに対するこのような部分的溶解性は、非油性材料に対しこの添加剤を配合するためのすぐれた手段を提供するものである。

本発明によるアルキル化重合体は従来の化粧料製造工程の任意の段階で添加しうる。もし化粧料が油性基材を含有するときは、アルキル化重合体はかかる基材に溶かす。このためにはゆるやかな加熱と攪拌を、溶液がえられるまで続ける。例えば、かかる油性材料が鉱物油、シリシアル・アルコールの如き液体であるときは、アルキル化重合体はゆつくりした加熱および攪拌を行いながらまたは行わずに、室温でその中に溶かす。もしかかる油性成分が固形ワセリン、パラフィンワックス、天然および合成ワックス、脂肪酸、脂肪酸エステル、ラノリンの如き固形のときは、これを先ず加熱して液状にし、アルキル化重合体を攪拌下にそ

(7)

特公 昭46-19637

13

の中に溶解する。加熱の温度は油性材料の種類、性質に応じて50乃至100℃の範囲で変化しうる。トリエタノールアミン、ボラックス、水酸化ナトリウムまたはカリウムの水溶液の如き水性液または他の水溶性物質の水溶性の如き水性相が、かかる化粧料に含まれる場合には、よく混拌しながら油状物と水性相とを相互にゆつくりと添加する。所望の結果（化粧料自体の肌理をなめらかにし、化粧料に軟化および平滑化効果を与える）をうるために用いるアルキル化重合体の量は最終化粧料の総重量を基準として約0.1乃至50重量%とする。アルキル化重合体は、モールドクリーム、クレンジングクリーム、肌軟化クリーム、仕上げクリーム、皮膚軟化用ローション、ハンドクリーナー、油溜りクリーム、オーナメントクリーム、吸収性基材クリーム、ハン

14

ドクリームおよびローション、足クリーム、ベビークリーム、ベビースキンオイル、スベシヤルクリーム、例えば、アストリンゼントクリーム、ブリーチングクリーム、アクネクリーム、保護クリーム（工業用クリーム）、パニッシングクリーム、20
フアウンデーションクリーム、ひげそりクリーム、ひげそり用塗布剤、ひげそり後ローションおよびスプレー、薬用クリーム、防臭および防汗剤、例えば防臭クリームおよびローション、ひげ止め、ペーストまたはローション状ルージュ、クリーム

25
状ルージュ、マツサージオイル、顔マスク、脱毛剤、即ち毛髪除去剤（脱毛ワックス剤）および除毛クリーム、ペーストまたはローション状顔面メークアップ、フェースパウダー、アイメークアップ

※ブ、即ちアイシャドウおよびアイブロークリーム、爪クリームおよびクリーナー、毛髪漂白および染め剤、皮膚軟化剤、毛髪調整剤、ウェーブセット液、毛髪ドレッシング剤、毛髪プリリアンチン、ヘアオイル、ヘアスプレー、クリームおよびシャンプー、爪みがき剤除去液、工紅、香水スチック、顔用石鹸、合成固形石鹸、殺菌用石鹸（グリーン石鹸チンキ剤）、防虫剤、保護用ハンドクリーム、無水ハンドクリーナー、歯みがき、ペットシャンプーおよび浴上がりタルクなどの製造工程の任意の段階で添加することができる。

本発明で用いるアルキル化重合体は顔料分散剤としても有効であり、色保持材としても作用する。毛髪用調整剤では、アルキル化重合体が存在すると、軟らかさ、親水性および毛髪の取り扱いが改良される。毛髪用化粧料では、アルキル化重合体はクリーム、あままたはゲル剤に加えることができ、生じる調剤を塗布。アルゴンまたは普通の液化フルオロクロロ炭化水素で加圧する。

以下に前述した各参考例に準じて製造した本発明によるアルキルポリビニルピロリドン（PVP）の幾つかの生成物の性質を表1に示す。なお表1中では各生成物をA、B、CおよびDで示す。AはC₁₀ α-オレフィン80%とポリビニルピロリドン（以下PVPと略記する）20%の重合体、BはC₁₂ α-オレフィン80%とPVP 20%の重合体、CはC₁₄ α-オレフィン50%とPVP 50%の重合体、DはC₁₆ α-オレフィン20%とPVP 80%の重合体である。

表 1

生成物のデータ

	A	B	C	D
25℃での物理的性状	ワックス状固体	淡黄色粘稠液体	灰白色固体	白色粒状固体
活 動 度	100 %	100 %	100 %	100 %
相対粘度(1)	1.007 (2)	1.009 (2)	1.008 (2)	1.009 (2)
密 度 (4)	0.95	0.90	0.98	1.03
平均分子量	8600 (5)	7300 (5)	9500 (5)	20000 (5)
軟 化 点	30 °C	—	30 °C	120 °C
融 点 (7)	32 ~ 36 °C	—	83 ~ 90 °C	146 ~ 152 °C

(8)

特公 昭46-19637

15

16

- (1) 0.1g/100cc 溶媒
 (2) 溶媒としてトルエンを使用
 (3) 溶媒としてエタノールを使用
 (4) 23℃でg/cc
 (5) 25℃でトルエン中での高速膜オスモメータ
 (6) 25℃でエタノール中での高速膜オスモメータで測定した平均分子量
 (7) マンハイムブロックで測定した。
 下表2に各溶媒に対する上記試料の一連の溶解性を示す。

表 2

各種溶媒中での表1に示した各生成物の溶解性

溶 媒 (1)	A	B	C	D
水	I	I	I	D
エタノール	I	PS, G(3)	S	S
トルエン	S	S	S	I
鉱 物 油	S	S	I	PS, G(3)
メチルエチルケトン	SH	SH	S	S
パークロロエチレン	S	S	S	SH

- (1) 溶解性は上記の各溶媒中10%の場合について25℃表中 O=曇る、D=分散性、DO=希時分散性、
 て判定した。 I=不溶性、S=可溶性、PS=一部溶性
 (2) 分散性で安定な曇った溶液。 SH=熱時可溶性
 (3) 重合体の量を減少せしめるかつ/または溶媒 下表3に他の各種の重合体と上記一連の試料の
 粘度を上昇せしめると部分的に可溶性。 * 相溶性を示す。

表 3

他の重合体との相溶性

表1の生成物の%を変えたときのフィルム特性

重 合 体		5	25	50	75
ポリスチレン(トルエンより)	O	O	O	O	PO
	B	O	O	Inc	Inc
	D	O	O	PO	Inc
PVC/VAC(トルエン/DMFより)	O	Inc	Inc	O	O
	B	O	O	O	O
	D	PO	PO	O	O
ポリエチレン(80℃のトルエンより)	O	Inc	PO	O	O
	B	Inc	PO	O	O
	D	Inc	Inc	-	-
ポリビニルアセテート(トルエンより)	O	PO	PO	PO	PO
	B	Inc	Inc	Inc	Inc
	D	O	O	O	O

(9)

特公 昭46-19637

17

18

C = 相溶性あり、PO = 1部相溶性あり、Inc = 相溶性なし。

上記のアルキル化ポリビニルピロリドンの毒性試験について示す。

(I) 作つたままのAの皮膚科的試験

シエランスキの方法(プロシーディングス・オブ・ザ・トイレット・グッズ・アソシエーション・No. 19, 1953年5月号)によつて50人の志願者について貼付試験を行つた。

貼布上に試験材料0.5gを置き、この布を志願者の腕および背中に貼布し、24時間そのままにした。24時間後に貼付布を取り除き、もし、反応が見られたらそれを検付し、記録した。志願者には24時間休ませ、次いで第2の貼付布を適用した。

この方法を15回繰り返した。

* 15

投与量 g/kg	投与した ねずみの 数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	死亡 率14 日後
0.8	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
1.6	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
3.2	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
6.4	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
12.8	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5

このことからCのLD₅₀は12.8g/kgより大であることが判つた。

(II) 作つたままのB, A, C, Dの一次皮膚刺激

これらの試験の各々は、フエデラル・レジスター第26巻第155号、第7336頁、1961年8月12日に見られるファイナル・オーダー・エンフォースメント・レギュレーションズの、セクション191.11に記載されている方法(以下に略述する)によつて6匹の白鼠について行つた。

6匹の鼠の各々の毛をそりつた皮膚のきすのない部分に、試験材料0.5ccを1×1インチの大きさの布の下に置き、各鼠の全体幹不透過性材料で巻き、24時間後および48時間後に

この貼布は志願者の皮膚の全て同じ位置において行つた。

50人とも15回の適用で何の反応も示さなかつた。

(III) 水中の20%W/V懸濁液としたCの経口急性毒性

この研究にはそれぞれ5匹からなる五つの群のねずみを使用し、正常度を保証するため一週間観察した。次いで24時間断食させ、次いで注射器でCを食道に投与した。投与後2週間観察し、死亡率を記録した。結果を下表にする。

Cは100%材料として0.8g/kg~12.8g/kgの割合で投与した。

投与量 g/kg	投与した ねずみの 数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	死亡 率14 日後
0.8	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
1.6	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
3.2	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
6.4	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
12.8	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5

試験布を取り除き、皮膚反応を評価した。

試験した上記各A, B, C, Dは識別しうる皮膚についての効果は見られなかつた。

このことから上記化合物はフエデラル・ハーダース・サブスタンセズ・ラベリング・アクトによつて定義された一時皮膚刺激はないことが判る。

(IV) 作つたままのBの経口急性毒性

前記IIIのCの場合と同様にして試験した。

100%材料として4cc/kg~64cc/kgで投与した。

各ねずみは投与後2週間観察し、死亡率を記録した。

投与量 cc/kg	投与した ねずみの 数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	死亡 率14 日後
4	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
8	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5

(10)

特公 昭46-19637

19

20

投与量 cc/kg	投与した ねずみの 数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	死亡 率14 日後
16	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
32	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
64	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5

このことからBのLD₅₀は6.4cc/kgより ※ 100%材料として7.53g/kg~19.20g/kgで投与した。

(V) 水中の30%W/V懸濁液としたBの経口急性毒性 ※ 各ねずみは投与後2週間観察し、死亡率を記録した。

前記(III)のCの場合と同様に試験した。 ※

投与量 cc/kg	投与した ねずみの 数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	死亡 率14 日後
7.53	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
9.60	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
12.00	5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1/5
15.00	5	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4/5
19.20	5	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5/5

このことからLD₅₀ および19/20信頼 ☆ 前記(II)のCの場合と同様に試験した。100%材料として6.72g/kg~10.65g/kgで投与した。各ねずみは投与後2週間観察し、死亡率を記録した。

(VI) 水中30%W/V懸濁液としたDの経口急性毒性 ☆

投与量 g/kg	投与した ねずみの 数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	死亡 率14 日後
6.72	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
7.50	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
8.46	5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1/5
9.60	5	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4/5
10.65	5	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5/5

上記の結果から、Dをねずみで試験したとき、経口急性毒性LD₅₀ および19/20信頼限 ☆ 界は8.9(8.4~9.5)g/kgであることが判った。

(VII) 水中26.7%W/V懸濁液としたAの経口急性毒性

性毒性

前記(II)のCの場合と同様に試験した。

100%材料として10.68g/kg~17.088g/kgで投与した。各ねずみは投与後2週間観察し、死亡率を記録した。

(11)

特公 昭46-19637

21

22

投与量 g/kg	投与した ねずみの 数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	死亡 数14 日後
1.068	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
2.136	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
4.272	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
8.544	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
17.088	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5

上記の結果からAをねずみで試験したとき、
経口急性毒性LD₅₀は17.088g/kgより
大であることが判つた。

以下化粧品の実施例につき本発明を説明するが、
何れの場合もアルキル化重合体を存在させたも
のは、肌理がなめらかであり皮膚およびその付属
器官（毛髪および爪）に対する付与が容易であつ
た。肌および頭皮に付与すると、それを石鹸およ
び水で洗つた後でも皮膚は軟らかく弾性を保つた。
毛髪に付与したときは、この化粧品は薄膜状に毛
の上に付着し、毛髪が軟らかく、なめらかに光沢
をもち、いまいきた状態になつた。この軟化お
よび平滑効果は石鹸および水で洗つても残留した。
爪に付与したときは、爪はスムーズになり隣接す
る皮膚は軟らかくなり弾性を持つに到つた。

実施例 1 (コールドクリーム)

52gの液体ワセリン、14gのビーワックス
および5gの参考例1のアルキル化重合体250
mgのビーカー中でスチーム浴上で87℃に加熱し、
ビーワックスが完全に溶けるまで約5分間小型の
プロペラ型不銹鋼攪拌器で攪拌した。

100mgビーカー中で沸点にまで加熱すること
により1gのボラックス（ナトリウムテトラボレ
ート）を33mgの水に溶かした。このボラックス
溶液を急激に攪拌されつつある白色鉱油-ビーワ
ックス-添加剤-溶液に少量ずつ添加した。この
懸濁液を49℃に冷却し、1オンスの瓶3本に注
入し次いで室温にまで冷却した。

実施例 2 (ひげそりクリーム)

10gの白色ワセリン、10gのグリセリンキ
ノステアレートおよび3.5gの参考例1のアルキ
ル化重合体を攪拌しながら、66℃で10分間ス
チーム浴上で混合し完全な溶液を生ぜしめた。不
銹鋼製のプロペラ型攪拌器で非常に迅速に攪拌
しながら、50mgの沸騰蒸留水を少量ずつ加えた。

クリームが室温に冷却するまで攪拌を続けた。
えられたひげそり用クリームを適当なガラス瓶に
移した。

実施例 3 (液体ハンドローション)

5gのほう酸を、100mgのビーカー中で、極
微型の電気加熱された攪拌器で105℃に加熱攪
拌しながら、30gのグリセリンに溶かした。
30gのラノリンと10.5gの参考例1のアルキ
ル化重合体を小型の不銹鋼攪拌器で攪拌しながら、
スチーム浴上で、60℃に加熱して250mgのビ
ーカー中の白色ワセリン40gに溶かした。60
℃で10分間攪拌し、ラノリンと添加剤が完全に
溶けた後、ほう酸のグリセリン溶液を、ラノリン、
添加剤およびワセリンよりなる溶液中に強く攪
拌しながら少量ずつ徐々に加えた。

実施例 4 (バニツシング・クリーム)

36gのステアリン酸を、不銹鋼攪拌器で連
続的に攪拌しながらスチーム浴上で90℃に加熱
して溶融させた。参考例1でえたアルキル化重合
体5gをこの溶融ステアリン酸に溶かした。13
gのグリセリンと0.5gの炭酸カリを50mgの沸
騰水に溶かした。この沸騰水溶液を、非常に高速
度で攪拌されつつあるステアリン酸および添加剤
の溶融物中に徐々に加えた。混合物が室温に冷却
されるまで急速攪拌を続けた。

実施例 5 (クレンジングクリーム)

10gのワセリン、27.5gの白色鉱物油、
12.5gのパラフィンワックスおよび参考例1
のアルキル化重合体5gを攪拌下、スチーム浴上
で72℃に加熱しつつ100mgビーカー内で相互
に溶融させた。溶融した溶液をガラス瓶に注入し、
放冷した。

実施例 6 (ハンドローション)

30mgのビーカー中で攪拌下105℃に加熱し
て2gのほう酸を12gのグリセリンに溶かした。

(12)

特公 昭46-19637

23

1.6gのワセリン、1.2gのラノリンおよび4.2gの参考例1のアルキル化重合体を100mlビーカー中で攪拌しながら70℃に加熱して溶解した。前述のほう酸-グリセリン溶液を、不銹鋼攪拌器で連続的に攪拌しながらワセリン-ラノリン-添加剤-溶液中に徐々に加えた。この際(80℃)溶解物を瓶に注入し室温にまで放冷した。

実施例 7 (柔軟用クリーム)

このクリームは次の諸成分(重量%)で作った。

8gのビーワックス

2gのセチルアルコール

2gのココアバター

10gのラノリン(無水)

50gのオリーブ油

1gのレンテン

7gの参考例2のアルキル化重合体

即ち上記の材料を87℃に加熱混合した。生じる溶液を室温に放冷しこれに1gのローズ香料を加えた。攪拌下に蒸留水を加え、最終的に100gのクリームを作った。

実施例 8 (口紅)

ビーワックス 10 重量%

カルナウバ蠟 3 "

セレシン 10 "

鉱物性油 10 "

ワセリン 4.9 "

参考例3のアルキル化重合体 5 "

レーキ(ジブromoflオレツセン)

1.3 "

上記成分中油分を加熱し溶液となし、これに着色料を加え、混合物を固定化温度より上の温度に冷却し、口紅型の中に注入した。

実施例 9 (防汗ステック)

明ぼん 5 重量%

ビーワックス 20 "

ラノリン 6 "

ヒドロキシキノリン

サルフェート 30 "

鉱物性油 10 "

二酸化チタン 2 "

タルク 1.5 "

亜鉛フェノールスルホネート 5 "

参考例4のアルキル化物 5 "

上記のうち油成分を加熱して液状にし、明ぼん、ヒドロキシキノリンサルフェート、二酸化チタ

24

ン、タルクおよび亜鉛フェノールスルホネートを攪拌下に加えた。生じる混合物を固定化温度より上の温度まで放冷し、ステック型に注入し、ステックを保持具にとりつけた。

5 実施例 10 (合成固形石鹸)

80重量%のステアリン酸および10重量%の参考例1のアルキル化重合体を溶解し、8%の水で乳化させた。この乳液に攪拌しながら、30重量%のオリスチン酸ナトリウムイソオネート、

10 5重量%のエトキシ化ノニルフェノール(エチレンオキサイド80重量%含有)および20重量%のナトリウムタロウエートを加えた。生じた混合物を冷却し注入成形法により石鹸棒に成形した。

実施例 11 (トータル・サンスクリーン・ローション)

鉱物性油 40 重量%

ビーワックス 6.0 "

参考例9のアルキル化

重合体の油溶液 19.5 "

20 水 33.5 "

2・2'-4・4'-テトラヒ

ドロキシベンゾフェノン 0.5 "

水酸化ナトリウム 0.5 "

上記成分のうち油性のもとアルキル化重合体

25 を70℃に加熱し、遮光剤および水酸化ナトリウムを含有する水性相も同じ温度に加熱した。油性層を攪拌下に水性相にゆつくりと加えた。かくしてクリーム状乳剤をえた。

実施例 12 (ヘア・シャンプー)

ステアリン酸 8.5 重量%

オリスチン酸 2 "

オレイン酸 2.5 "

参考例8のアルキル化

重合体 1.8 "

35 プロピレングライコール 20 "

トリエタノールアミン 5 "

ナトリウムラウリルサル

フェート 48.5 "

水 16.8 "

40 上記濃厚物の90%はプロペラント(噴射剤)

11.4/12の60/40混合物で1.0%に希釈

加圧しうる。所望とあれば約0.2乃至0.5重量%

のポリビニルピロリドンをこのシャンプーに配合

し、シャンプーとしての作用の外、カール保持を

45 可能ならしめる毛髪手入れ剤としての作用をも有

(13)

特公 昭46-19637

25

する如くなしうる。

実施例 13 (爪みがき液除去剤)

この除去剤は次の組成のものとした。

ブチロラクトン	30 重量%
エチレングライコール	
モノメチルエーテル	50 "
エチレングライコール	
モノブチルエーテル	10 "
ジエチルグリコール	5 "
参考例5のアルキル化重合体	5 "

上記混合物を苛性ソーダでpH約8.0~8.5に調整し安定化した。所望とあればこれに香料を添加する。

実施例 14 (表皮軟化剤)

ステアシルアルコール	220 重量%
セチルアルコール	220 "
参考例6のアルキル化重合体	500 "
トリエタノールアミン	20 "
プロピレングライコール	40 "

上記の最初の三成分を透明溶液がえられるまでゆつくりと加熱した。この溶液に最後の二成分を加え室温に冷却した。

実施例 15 (バス・タルク)

参考例1のアルキル化重合体1gを熱エタノール250gに溶かした。エタノール溶液を熱くしながら、攪拌下に、50gのタルク粉を加えた。タルクの添加後、スラリーを室温に冷却し、攪拌しながら香料数滴を加え、スラリーを濾過し、乾燥し、生じる小塊物をハンマー・ミル中で細かく破砕した。乾燥微細粉を普通のタルク粉用ふるいに通し、容器に入れた。なお、攪拌しながら減圧蒸溜することによりアルコールを除去してもよい。

実施例 16 (ひげそり後ローション)

参考例1のアルキル化重合体	0.1 重量%
エタノール	99.4 "
ライラック香料	0.5 "

エタノールを沸点近くまで加熱し、アルキル化重合体を溶解するまで徐々に加えた。均一の曇った溶液を攪拌しながら放冷し、室温に達したときに香料を加えた。生じた濃厚物の80重量%を在来法により80%重量のプロベラント12および10重量%のプロベラント114からなる混合物

26

40重量部と共にエアゾール容器に仕込んだ。アルキル化重合体はこのプロベラント混合物によく溶けたため、えられたエアゾール剤は透明であつた。

5 実施例 17 (ヘア・スプレー)

エタノールSDA-40	200 重量%
無水物	200 重量%
参考例1のアルキル化重合体	0.2 "
ミリスチルアルコール	0.2 "

混合物をエタノールの沸点まで加熱し、攪拌しながら5gのポリビニルピロリドンK-30を加え、この液の30重量%をプロベラント12を85重量%、プロベラント11を65重量%含む混合物70重量%と共に加圧し容器に仕込んだ。このスプレーではアルキル化重合体はまたポリビニルピロリドン(またはそれとビニルアセテートとの共重合体)の可塑剤として、また離水剤としても作用した。これはまた毛髪に対し軟らかさとすべり性を与えた。また、スプレー組成物中の重合体濃度を約5重量%以上にすると粘りけが減少した。

実施例 18 (非油性ヘア・クリーム、ゲル状物)

0.5gのポリアクリル酸を室温で90gの水に溶かした。濃水酸化アンモニウムpHを7.0に調整した。ポリビニルピロリドンK-30の45%水溶液5.2gを均一なゲルがえられるまでおだやかに攪拌しながら加えた。

分子重550のポリエチレングライコール3.8gを溶解し、溶解がえられるまでおだやかに加熱しながら参考例1のアルキル化重合体0.5gを加えた。生じた液にグラニウム香料1滴を加え前述のゲルと均一物がえられるまで混和した。

実施例 19 (排水性ハンド・クリーナー、ゲル状物)

ベイオール50軟物性油	50.0 重量%
参考例10のアルキル化重合体の溶液	8.0 "
エチレンオキサイド3モルでエトキシ化されたノニルフエノール	12.0 "

この混合物を透明溶液がえられるまでおだやかに加熱した。生じる油状物に水酸化カリ0.25重量%を含有する水30重量%をゲルが生じるまで攪拌しながら加えた。

(14)

特公 昭46-19637

27

このクリーナーは強く付着しているか、油、グリース、その他のしみを除去するのに有用であった。

実施例 20 (はみがき)

炭酸カルシウム	51.3 重量%
参考例1のアルキル化重合体	0.5 "
ナトリウムラウリルスルホアセテート	2.1 "
グリセリン	28.7 "
水	17.4 "
ガムおよび香料	適量

炭酸カルシウムを水およびグリセリンを混合し均一な懸濁液をえた。これに普通のガムおよびペーメント香料を加えペーストにした。アルキル化重合体をナトリウムラウリルスルホアセテートと混合し、これを前記ペーストに入れ、よく混和した。

実施例 21

参考例7のアルキル化重合体の油溶液の代りに参考例11のアルキル化重合体の油溶液を同量用いた外は実施例8と全く同様の操作を繰り返した。

実施例1乃至22から明らかなように複素環式N-ビニル単量体のアルキル化重合体(ホモポリマーおよび共重合体)は化粧料(化粧品および石鹸)につき普通に用いられている多数にわたる材料によく溶けるのみならずそれと両立性を有し、かくして新規にして有用な組成物がえられる。

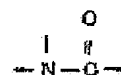
これらアルキル化重合体は軟化および平滑化効果を有するため、膏薬、軟膏および塗料についても用いる。かかる薬剤は通常の防腐剤、抗菌および他の治療剤を含有しうる。

このアルキル化重合体は膏薬、軟膏、ローション、防腐剤、抗菌剤その他の外用薬に対しすぐれた軟化効果を与える。アンモニウム化水銀軟膏に5%のアルキル化重合体を含有せしめると、水銀化合物の刺激が弱められる。アルキル化重合体は肌からグリースや油を除去するための非刺激性洗剤乳液の調製に当たり有用である。またこの重合体を膚の塗布薬に配合するとその軟化および平滑化効果は一層高められる。またこの重合体を、カテーテルまたは灌腸器の挿入を助ける潤滑剤たる油性材料に配合すると有用である。またやけどや日焼け治療用の膏薬、軟膏に配合しても有用である。このアルキル化重合体は水に不溶性であるか

28

ら、皮膚を石鹸および水で数回洗つてもその軟化および平滑化効果は依然残存する。

以上、本明細書では複素環式N-ビニル単量体のアルキル化重合体の多くのものを化粧料および石鹸に用いたときの有用性について説明したが、本発明では広く、環中に



10 環を有する他の複素環式N-ビニル単量体のアルキル化重合体(ホモポリマーおよび共重合体)を本発明でいう添加剤として用いることを含むものである。かかる単量体にはラクタムのアルキル置換誘導体のN-ビニル単量体、例えば、4・4-ジメチル-2-ピロリドン、3・3-ジメチル-2-ピロリドン、3-エチル-2-ピロリドン、3・5-ジメチル-2-ピロリドン、3-エチル-2-ピロリドン、4-アグリル-2-ピロリドン、5-エチル-2-ピロリドン、3-メチル-2-ピロリドン、4-メチル-2-ピロリドン、3・3・5-トリメチル-2-ピロリドン、5・5-ジエチル-2-ピロリドン、5・6-ジメチル-2-ピロリドン、4-エチル-2-ピロリドン、6-エチル-3-メチル-2-ピロリドン、3-メチル-2-ピロリドン、4-メチル-2-ピロリドン、5-メチル-2-ピロリドン、3・6-ジメチル-2-カプロラクタム、4・6-ジメチル-2-カプロラクタム、4・7-ジメチル-2-カプロラクタム、3-エチル-2-カプロラクタム、5-エチル-2-カプロラクタム、6-エチル-2-カプロラクタム、4-エチル-6-メチル-2-カプロラクタム、6-メチル-2-カプロラクタム、6-エチル-4-メチル-2-カプロラクタム、3-メチル-2-カプロラクタム、4-メチル-2-カプロラクタム、5-メチル-2-カプロラクタム、6-メチル-2-カプロラクタム、2-オキサジニジン、5-エチル-2-オキサジニジン、5-フエニル-2-オキサジニジン、4・5-ジメチル-2-オキサジニジン、5・5-ジメチル-2-オキサジニジン、2・5-ジフエニル-2-オキサジニジン、2-フエニル-4-オキソチアゾリドン、2・2'-ジフエニル-4-オキソチアゾリドン、2・2'-ジメチル-4-オキソチアゾリドン、2

(15)

特公 昭46-19637

29

-オキサゾリジノン、5-メチル-2-オキサゾ
リジノン、4-メチル-2-オキサゾリジノン、
5-エチル-2-オキサゾリジノン、4・5-ジ
メチル-2-オキサゾリジノン、2-フェニル-
2-オキサゾリジノン、3-ブチル-2-オキサ
ゾリジノン、5-プロピル-2-オキサゾリジ
ン、4・5-ジエチル-2-オキサゾリジノ
ン、2-ピペラジノン、3・3-ジメチル-2-ケト
ピペラジンおよび3-メチル-2-ケトピペラジ
ン、3・5-ジメチル-3-モルフォリンのN-
ビニル置換単量体、4-チアゾリドン、2-チア
ゾリドン、2-メチル-4-チアゾリジノン、2
-フェニル-4-チアゾリジノンジオキサイド、
3-チアモルフォリノン、2-ピリミドン、2-
イミダゾリドン、N・N-エチレンジオ尿素、テ
トラヒドロ-(2H・1・3)-オキサジン-3
-オン等がある。

30

なお本明細書を通じ「皮膚」というのは人体の
外部を被覆する皮膚一般全部を意味し、頭皮をも
含む。毛髪は皮膚から発生して自然に頭部を覆つ
ているものであり、また爪は足および手の指の端
5 の上方部から生長するものであるから、これらを
「皮膚の付属器等」と呼ぶことにした。

特許請求の範囲

1 環中に

O

I II

-N-C-

基を含有する複素環式N-ビニル単量体のアルキ
ル化重合体で、重合体中の単量体単位の数なくと
も25%が炭素原子数少なくとも10個のアルキ
ル基または鎖でアルキル化されているものを配合
15 したことを特徴とする皮膚または皮膚の付属器等
用の化粧料。

48 10.27 発行

表-4

供 試 薬 剤	濃度 ppm	平均罹病指数		
		1回散布	2回散布	3回散布
Ⅱ	500	2.35	3.14	5.43
注1) EC-S+Ⅱ	10+300	1.52	2.55	4.84
注2) キダジン (対照)	480	2.31	3.56	6.00
PMI (対照)	H ₂ として20	2.56	3.43	5.57
無 処 理	-	4.57	6.19	7.84

注1) : グラストサイジン S-ベンジルアミノベンゼンスルホン酸塩

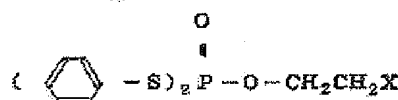
注2) : O, O-ジエチル S-ベンジルホスホロチオレート

」と補正する。

5 第5頁左段第37行「化合物Ⅲ」を「化合物Ⅰ」と補正する。

6 第5頁右段第21行「化合物Ⅳ」を「化合物Ⅱ」と補正する。

7 「特許請求の範囲」の項を「1 一般式



(式中Xは低級アルコキシ基を示す)

で表わされる化合物を有効成分として含有することを特徴とする農薬用殺菌剤。」と補正する。

昭和41年特許第682号の明細書(特公昭46-19637号、昭46.6.1発行の特許公報2-3206号掲載)は公告後の補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

—特許第695406号—

31 A 2
26 B 1

記

1 第1頁左段第30行「殺菌剤」を「化粧料」と補正する。

2 第3頁左段第34行～36行「N-ビニルグリコリルイミド、N-ビニルグルタールイミド」を削除する。

3 第3頁左段第36行～38行「N-ビニル-5-メチル-3-モルフォリノン、N-ビニル-5-エチル-3-モルフォリノン」を削除する。

4 「特許請求の範囲」の項を「1 炭素原子数10～42のα-オレフィン1モルについて有機パーオキサイド触媒0.025～0.30モルの存在下、100～120℃の温度で有機溶媒中で上記α-オレフィン0.5～4モルにより、

(a1) 少なくとも1種のN-ビニル複素環式単量体、および

(2) 上記N-ビニル複素環式単量体と非複素環式重合性モノエチレン系不飽和単量体とを含有する単量体混合物

からなる群から選択した単量体1モルの重合とアルキル化を同時に行なうか、

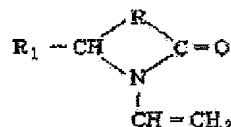
(b1) 上記N-ビニル複素環式単量体のホモポリマー、および、

(2) 上記N-ビニル複素環式単量体と上記非複素環式重合性モノエチレン系不飽和単量体の共重合体からなる群から選択した重合体1モルをアルキル化し、

-/-

昭 48 10.27 発行

かくして製造したN-ビニル複素環式単量体単位を含有するアルキル化重合体(この重合体中のN-ビニル複素環式単量体の少なくとも平均25%が炭素原子数10~42のサルキル基で置換されているものとする)を必須成分として化粧品キャリアー中にキャリアーの0.1~50重量%の量で含有せしめ、このとき上記複素環式N-ビニル単量体として、N-ビニルサクシニミド、N-ビニル-3-モルホリノンおよび一般式



(式中Rは5-, 6-および7-員の複素環を完結せしめるための2~4個の炭素原子から選択したアルキレン架橋を示し、R₁は水素、メチル基またはエチル基を示す)の単量体からなる群から選択使用した

ことを特徴とする皮膚または皮膚の付属器管用の化粧品。」と補正する。